

ORD. US 5,911,820
EP 0 846 090

CONCRETE ADMIXTURE

Publication number: JP10081549

Publication date: 1998-03-31

Inventor: SATO HARUYUKI; KONO YOSHINAO; NAKAMURA SAYURI; YAMATO FUJIO

Applicant: KAO CORP

Classification:

- international: C04B24/26; B01F17/52; C08F290/06; C08L33/04;
C04B103/32; C04B24/00; B01F17/52; C08F290/00;
C08L33/00; C08L33/00; (IPC1-7): C08L33/04;
C04B24/26; B01F17/52; C08F290/06; C04B103/32

- european:

Application number: JP19970150709 19970609

Priority number(s): JP19970150709 19970609; JP19960161287 19960621

Report a data error here

Abstract of JP10081549

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cement admixture improved in slump retention without exhibiting cement hardening retardancy, consisting of a vinyl copolymer composed of an oxyalkylene group-bearing monomer unit and other specific monomer unit(s). SOLUTION: This cement admixture consists of a copolymer composed of (a) a structural unit derived from an ethylenic unsaturated monomer bearing 25-300mol of a 2-3C oxyalkylene group and (b) another structural unit derived from an ethylenic unsaturated mono- or dicarboxylic alkyl, alkenyl or hydroxyalkyl ester monomer, and preferably, furthermore, (c) a third structural unit derived from a monomer, i.e., an ethylenic unsaturated monocarboxylic acid (salt), or ethylenic unsaturated dicarboxylic acid, its anhydride, or salt thereof.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

071. EP 0 846 090 + US 5, 911, 820

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3507281号

(P 3 5 0 7 2 8 1)

(45) 発行日 平成16年3月15日 (2004. 3. 15)

(24) 登録日 平成15年12月26日 (2003. 12. 26)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

C04B 24/26

C04B 24/26

F

B01F 17/52

B01F 17/52

C08F290/06

C08F290/06

// C08L 33/04

C08L 33/04

C04B103:32

C04B103:32

請求項の数 9 (全10頁)

(21) 出願番号 特願平9-150709

(22) 出願日 平成9年6月9日 (1997. 6. 9)

(65) 公開番号 特開平10-81549 ✓

(43) 公開日 平成10年3月31日 (1998. 3. 31)

審査請求日 平成9年11月21日 (1997. 11. 21)

(31) 優先権主張番号 特願平8-161287

(32) 優先日 平成8年6月21日 (1996. 6. 21)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(73) 特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 佐藤 治之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(72) 発明者 光野 良直

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(72) 発明者 中村 さゆり

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

審査官 後谷 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数2～3のオキシアルキレン基25～300モルを有するエチレン性不飽和単量体(a)から誘導される単位と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキルエステル単量体(b)から誘導される単位と、エチレン性不飽和モノカルボン酸若しくはその塩、又はエチレン性不飽和ジカルボン酸、その酸無水物、若しくはそれらの塩である単量体(c)から誘導される単位とを構造単位として有する共重合体であって、前記単量体(a)、前記単量体(b)、及び前記単量体(c)を、反応単位として単量体(a) 5～40モル%、単量体(b) 50～90モル%及び単量体(c) 5～40モル%の比率で重合して得られた共重合体からなることを特徴とする、コンクリート混和剤。

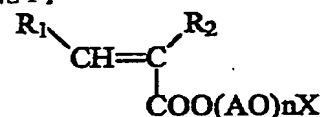
【請求項2】 前記単量体(a)が、炭素数2～3のオキ

2

シアルキレン基25～300モルを有するメトキシポリアルキレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル化物、炭素数2～3のオキシアルキレン基25～300モルを有するポリアルキレングリコールモノアリルエーテル、或いは炭素数2～3のオキシアルキレン基を25～300モル付加した無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アクリルアミド、又はアクリルアルキルアミドである、請求項1記載のコンクリート混和剤。

10 【請求項3】 前記単量体(a)が、一般式

【化1】



(A)

(式中、 R_1 、 R_2 ：水素又はメチル基 A_0 ：炭素数2～3のオキシアルキレン基 n ：25～300の数 X ：水素又は炭素数1～3のアルキル基)で表される、請求項1又は2記載のコンクリート混和剤。

【請求項4】 前記 n が110～300の数である、請求項3のコンクリート混和剤。

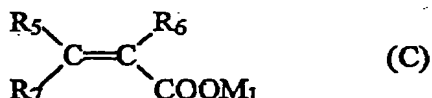
【請求項5】 前記単量体(b)が、一般式
【化2】



(式中、 R_3 ：水素又はメチル基 R_4 ：炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数2～6のヒドロキシアルキル基)で表される不飽和モノカルボン酸のエステルである、請求項1から4の何れか1のコンクリート混和剤。

【請求項6】 前記単量体(b)が、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖アルキル又はアルケニルのマレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、又はシトラコン酸ジエステルである、請求項1から4の何れか1のコンクリート混和剤。

【請求項7】 前記単量体(c)が、一般式
【化3】



(式中、 M_1 ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基 $R_5 \sim R_7$ ：水素、メチル基又は $(CH_2)_m$ 、 $COOM_1$ 、但し M_1 は M_1 と同じ m ：0又は1)で表される、請求項1から6の何れか1のコンクリート混和剤。

【請求項8】 さらにナフタレン系、メラミン系、アミノスルホン酸系、及びポリカルボン酸系の高性能減水剤からなる群から選ばれる一種以上の高性能減水剤を含有する、請求項1から7の何れか1のコンクリート混和剤。

【請求項9】 前記共重合体と前記高性能減水剤との配合率が10/90～90/10である、請求項8のコンクリート混和剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンクリート混和剤に関する。更に詳しくは、セメントペースト、モルタル及びコンクリート等の水硬性組成物に対する流動性付与、及び特に流動性の保持に優れた効果を発現すると共に、硬化遅延の小さなコンクリート混和剤に関するもの

である。

【0002】

【従来の技術】コンクリート混和剤の中で、流動性付与効果の大きい高性能減水剤と呼ばれているものがある。その代表的なものに、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(ナフタレン系)、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(メラミン系)、スルファニル酸・フェノールホルムアルデヒド共縮合物塩(アミノスルホン酸系)、ポリカルボン酸塩(ポリカルボン酸系)等がある。

【0003】これらの高性能減水剤はそれぞれ優れた機能もある反面、問題点も有している。例えば、ナフタレン系やメラミン系は硬化特性に優れるものの、流動保持性に問題点を有している。一方、ポリカルボン酸系は硬化遅延が大きいという問題を抱えていたが、近年、優れた流動性を発現するポリカルボン酸系のコンクリート混和剤の開発により、低添加量で良好な流動性を得ることが可能となり、硬化遅延の問題が改善されつつある。例えば、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体と、アクリル酸系及び/又は不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物類等の、水溶性ビニル共重合体が挙げられる(特開昭58-74552号公報、特開昭62-78137号公報、特開昭62-119147号公報、特開平3-75252号公報、特開昭59-162160号公報等参照)。

【0004】これらの水溶性共重合物は低添加量でコンクリートに流動性を付与することから、凝結遅延が比較的改善されており、しかも特開昭59-162160号公報で記載されているように流動性保持にも効果を示しているものもある。しかしながら、長時間の流動性保持に対しては、これらの共重合物では十分な保持性を示さないのが現状である。

【0005】これらの現状を踏まえ、本発明者らは特開平7-223852号公報(WO-A-95/16643に対応)において、高付加モル数のオキシアルキレン基を含む共重合物の混和剤による流動保持性の改善を提案している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の特開平7-223852号公報に記載の技術は、60～90分もの長時間にわたってスランプ保持(流動性の保持)を良好に行うことを可能にしている。しかしながら、交通渋滞や工事トラブル等によるコンクリートの打設遅れに対応するためには、2時間程度のスランプ保持が要求される場合が多く、従来の90分程度の保持では不十分であり、更に改善が必要となっている。しかもその際、スランプ保持を改善すると今度は硬化遅延の問題が生ずる可能性が高くなるため、少ない硬化遅延でスランプ保持性(流動保持性)を改良することが必要となる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、長時間の

スランプ保持に対して、セメント粒子の分散性を維持させる手段として、分散剤の逐次補填の面から鋭意研究を行った。即ち本発明者らは、コンクリート中の強イオン系における分散剤の吸着速度の面から分子設計を行い、オキシアルキレン基と特定の単量体を含むビニル共重合体が極めて良好なスランプ保持効果を示し、しかも硬化遅延をもたらすことなしに従来よりも遥かに長時間の保持が可能となることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】即ち本発明は、炭素数2～3のオキシアルキレン基25～300モルを有するエチレン性不飽和単量体(a)から誘導される単位と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキルエステル単量体(b)から誘導される単位と、エチレン性不飽和モノカルボン酸若しくはその塩、又はエチレン性不飽和ジカルボン酸、その酸無水物、若しくはそれらの塩である単量体(c)から誘導される単位とを構造単位として有する共重合体であって、前記単量体(a)、前記単量体(b)、及び前記単量体(c)を、反応単位として単量体(a)5～40モル%、単量体(b)50～90モル%及び単量体(c)5～40モル%の比率で重合して得られた共重合体からなることを特徴とする、コンクリート混和剤を提供するものである。

【0009】本発明のコンクリート混和剤をコンクリートに使用すれば、流動性の保持に極めて優れた効果が発現されるが、これは分散剤が逐次的にセメント水和物へ取り込まれて、流動性が低下するのを緩衝するためであると考えられる。即ち、本発明の共重合物中のオキシアルキレン基と特定の単量体から誘導される単位が、セメントへの吸着速度を調節しているものと考えられる。

【0010】また本発明においては、炭素数2～3のオキシアルキレン基25～300モルを有するエチレン性不飽和単量体(a)から誘導される単位と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキルエステル単量体(b)から誘導される単位を含有するため、アルカリによるエステル分解により、吸着基のカルボキシル基が逐次的に増加して新たな分散剤を供給することになり、これにより流動性の低下が補われ、長時間にわたって流動性が保持されるものと考えられる。そして特に、オキシアルキレン基の付加モル数が多く、分子鎖が長くなると、立体反発による分散作用が高まり、少ない吸着量で流動性を付与できるようになることから、セメント表面での水和反応を余り阻害しないようになり、硬化遅延が小さいものと考えられる。しかしながら本発明は、こうした特定の理論乃至機構によって制限されるものではない。

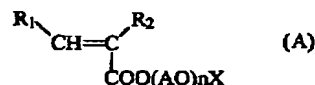
【0011】

【発明の実施の形態】本発明の共重合体において、炭素数2～3のオキシアルキレン基25～300モルを有するエチレン性不飽和単量体(a)としては、メトキシポリアル

キレングリコールと(メタ)アクリル酸のエステルや、ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル、或いは炭素数2～3のオキシアルキレン基を付加した無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸系、アクリルアミド、アクリルアルキルアミド等が挙げられる。またこうした単量体(a)としては、次の一般式で表されるものを好ましいものとして挙げることができる。

【0012】

【化4】



【0013】(式中、 R_1 , R_2 : 水素又はメチル基

AO: 炭素数2～3のオキシアルキレン基

n: 25～300の数

X: 水素又は炭素数1～3のアルキル基)

こうした一般式で表される単量体(a)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、プロポキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル化物や、アクリル酸又はメタクリル酸へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物を用いることができる。オキシアルキレン基の付加モル数は25～300であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物についてはランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。特にコンクリートの硬化遅延を引き起こさないものという観点からは、付加モル数として50以上が好ましく、さらに110以上が特に好ましい。オキシアルキレン基の付加モル数が300を超えると、重合性が低下するばかりではなく流動付与性も低下する。

【0014】本発明において、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキルエステル単量体(b)は、例えば次の一般式

【0015】

【化5】



【0016】(式中、 R_3 : 水素又はメチル基

R_4 : 炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数2～6のヒドロキシアルキル基)で表される不飽和モノカルボン酸のエステルを好ましいものとして挙げるすることができる。

【0017】こうした単量体(b)としては、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖アルキル(メタ)アクリル酸エ

ステル、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖アルケニル(メタ)アクリル酸エステル、炭素数2～6のヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルを用いることができる。ここで、上の一般式(B)中の R_4 としては、炭素数1～4のものが、得られる重合体の水への溶解性が良い点で特に好ましいが、直鎖、分岐鎖の形態については特に限定されるものではない。

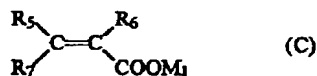
【0018】また単量体(b)としてはさらに、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖アルキルのマレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、又はシトラコン酸ジエステル、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖アルケニルのマレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、又はシトラコン酸ジエステルを使用することもできる。この場合も直鎖、分岐鎖の形態については特に限定されるものではない。

【0019】本発明における共重合体を構成する単量体(a)単位及び単量体(b)単位の割合は、単量体(a)0.1～50モル%及び単量体(b)50～99.9モル%の範囲が流動保持性に優れ、特に単量体(a)1～40モル%及び単量体(b)60～99モル%の範囲においては流動性の低下が殆どなく、流動保持性に極めて優れる。上記の範囲以外では流動保持性が低下傾向となる。

【0020】また本発明の共重合体はさらに、構造単位として単量体(c)から誘導される単位を有する。この単量体(c)は、エチレン性不飽和モノカルボン酸若しくはその塩、又はエチレン性不飽和ジカルボン酸、その酸無水物、若しくはそれらの塩であり、例えば次の一般式で記述することができる。

【0021】

【化6】



【0022】(式中、 M_1 ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

$R_5 \sim R_7$ ：水素、メチル基又は $(CH_2)_{m_2}COOM_1$ 、但し M_1 は M_1 と同じ

m_2 ：0又は1)

こうした単量体(c)としては、モノカルボン酸単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩を使用できる。また不飽和ジカルボン酸系単量体として、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩を使用できる。その他含有してもよい単量体としては、アクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル等が一例として挙げられる。

【0023】本発明における共重合体を構成する単量体

(a)単位、単量体(b)単位及び単量体(c)単位の割合は、特に単量体(a)5～40モル%、単量体(b)50～90モル%及び単量体(c)5～40モル%の範囲においては流動性の低下が殆どなく、かつ初期流動性と流動保持性のバランスがよく、その結果コンクリートに対する混和剤の使用量が低減できる点で極めて優れる。

【0024】本発明における共重合体は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭62-119147号公報、特開昭62-78137号公報等に記載された溶液重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒中で、上記単量体(a)、(b)及び(c)を上記の割合で組み合わせて重合させることにより製造される。

【0025】溶液重合法において用いる溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取り扱いと反応設備から考慮すると、水及びメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが好ましい。

【0026】水系の重合開始剤としては、過硫酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩あるいは過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート等の水溶性アゾ化合物が使用される。水系以外の溶剤を用いる溶液重合にはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等が用いられる。

【0027】また、重合開始剤と併用して、亜硫酸水素ナトリウム、アミン化合物等の促進剤を使用することもできる。更に、分子量調整をする目的で、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、1-メルカプトグリセリン、メルカプトコハク酸、アルキルメルカプタン等の連鎖移動剤を併用することもできる。

【0028】本発明における共重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリエチレングリコール換算)は、8,000～1,000,000の範囲が良く、10,000～300,000がより好ましい。分子量が大きすぎると流動付与性が低下し、また分子量が小さすぎると流動保持性が低下傾向を示す。

【0029】また、本発明における共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体を用いて製造してもよい。こうした単量体としては例えば、アクリロニトリル、メタリルスルホン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0030】本発明のコンクリート混和剤のコンクリートへの添加量は、セメントに対して固形分で0.02～1.0重量%が好ましく、0.05～0.5重量%がより好ましい。

【0031】更に本発明のコンクリート混和剤には、前

述の高性能減水剤を含有することも可能である。高性能減水剤の一例を示せば、ナフタレン系（例えばマイティ 150：花王（株）製）、メラミン系（例えばマイティ 150 V-2：花王（株）製）、アミノスルホン酸系（例えばパリック FP：藤沢化学（株）製）、ポリカルボン酸系（例えばマイティ 2000 WHZ：花王（株）製）等が挙げられる。これら公知の高性能減水剤の中で、特に特開平 7-2238 52 号公報に示される炭素数 2～3 のオキシアルキレン基 110～300 モルを導入したポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系重合体の共重合物を含有するものは流動性の保持効果に優れ、且つ硬化遅延に優れ、好ましい。

【0032】本発明のコンクリート混和剤と高性能減水剤との配合比率は、重量比で本発明の共重合体／高性能減水剤＝1～99／99～1（合計を 100 重量％とする）の範囲が流動性の保持に優れる点で好ましく、また 10～90／90～10 の範囲がより好ましい。

【0033】尚、本発明のコンクリート混和剤は公知の添加剤（材）と併用することができる。例えば A E 剤、A E 減水剤、流動化剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤や珪砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が挙げられる。

【0034】さらに、本発明のコンクリート混和剤は水硬性のセメント類を組成とするセメントペーストやモルタル、コンクリート等に添加するものであり、その内容について限定されるものではない。

【0035】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の例における「％」は、「重量％」である。また、実施例中に示す共重合体の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法／ポリエチレングリコール換算より求めたものである。

【0036】本発明における重合に使用した単量体（a）の内容と記号を以下に示す。但し、EO はエチレンオキシド、PO はプロピレンオキシドを表し、付加モル数は平均付加モル数を表す。

【0037】A-1：メトキシポリエチレングリコール・メタクリル酸エステル（EO 付加モル数＝130）

A-2：メトキシポリエチレングリコール・メタクリル酸エステル（EO 付加モル数＝185）

A-3：メトキシポリエチレングリコール・アクリル酸エステル（EO 付加モル数＝280）

A-4：メトキシポリプロピレンポリエチレングリコール（ランダム付加物）・メタクリル酸エステル（EO 付加モル数＝125、PO 付加モル数＝15）

A-5：マレイン酸 EO 付加物（EO 付加モル数＝120）

A-6：アリルアルコール EO 付加物（EO 付加モル数＝120）

A-7：アクリル酸アミド EO 付加物（EO 付加モル数＝118）

A-8：メトキシポリエチレングリコール・メタクリル酸エステル（EO 付加モル数＝28）

A-9：メトキシポリエチレングリコール・メタクリル酸エステル（EO 付加モル数＝90）

A-10（比較）：メトキシポリエチレングリコール・メタクリル酸エステル（EO 付加モル数＝350）

A-11（比較）：メトキシポリエチレングリコール・メタクリル酸エステル（EO 付加モル数＝13）

以下に共重合体の製造例を示す。

【0038】製造例 1（混和剤の記号 C-1）

攪拌機付き反応容器に水 26 モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で 75℃ まで昇温した。A-1 を 0.05 モルとアクリル酸メチルを 0.95 モルとを混合溶解したものと 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.05 モル、及び 20% 2-メルカプトエタノール水溶液 0.1 モルの三者をそれぞれ同時に 2 時間かけて滴下する。次に 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.02 モルを 30 分かけて滴下し、1 時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後 95℃ に昇温して 35% 過酸化水素 0.2 モルを 30 分かけて滴下し、2 時間同温度（95℃）で熟成終了後、分子量 20,000 の共重合体を得た。

【0039】製造例 2（混和剤の記号 C-2）

攪拌機付き反応容器に水 70 モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で 75℃ まで昇温した。A-2 を 0.1 モルとアクリル酸メチルを 0.8 モルとメタクリル酸を 0.1 モルとを混合溶解したものと 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.05 モル、及び 20% 2-メルカプトエタノール水溶液 0.1 モルの三者をそれぞれ同時に 2 時間かけて滴下する。次に 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.02 モルを 30 分かけて滴下し、1 時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後 95℃ に昇温して 35% 過酸化水素 0.2 モルを 30 分かけて滴下し、2 時間同温度（95℃）で熟成終了後、48% 水酸化ナトリウム 0.07 モルを添加し、分子量 56,000 の共重合体を得た。

【0040】製造例 3（混和剤の記号 C-3）

攪拌機付き反応容器に水 209 モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で 75℃ まで昇温した。A-3 を 0.2 モルとアクリル酸エチルを 0.6 モルとアクリル酸を 0.2 モルとを混合溶解したものと 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.05 モル、及び 20% 2-メルカプトエタノール水溶液 0.1 モルの三者をそれぞれ同時に 2 時間かけて滴下する。次に 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.02 モルを 30 分かけて滴下し、1 時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後 95℃ に昇温して 35% 過酸化水素 0.2 モルを 30 分かけて滴下し、2 時間同温度（95℃）で熟成終了後、48% 水酸化ナトリウム 0.15 モルを添加し、分子量 134,000 の共重合体を得た。

【0041】製造例 4（混和剤の記号 C-4）

攪拌機付き反応容器に水58モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-4を0.1モルとメタクリル酸メチルを0.7モルとアクリル酸を0.2モルとを混合溶解したものと10%2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド水溶液0.02モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.08モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。滴下終了後、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.15モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.15モルを添加し、分子量68,000の共重合体を得た。

【0042】製造例5(混和剤の記号C-5)

攪拌機付き反応容器に水101モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1を0.2モルとアクリル酸イソブチルを0.6モルとアクリル酸を0.2モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.04モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.15モルを添加し、分子量112,000の共重合体を得た。

【0043】製造例6(混和剤の記号C-6)

攪拌機付き反応容器に水56モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1を0.25モルとアクリル酸エチルを0.55モルとメタクリル酸を0.2モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%メルカプトコハク酸水溶液0.08モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.15モルを添加し、分子量86,000の共重合体を得た。

【0044】製造例7(混和剤の記号C-7)

攪拌機付き反応容器に水56モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-5を0.25モルとアクリル酸メチルを0.55モルとマレイン酸モノナトリウム塩を0.2モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%メルカプトコハク酸水溶液0.08モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.07モルを添加し、分子量34,000の共重合体を得た。

【0045】製造例8(混和剤の記号C-8)

攪拌機付き反応容器に水50モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-6

を0.25モルとアクリル酸メチルを0.55モルとマレイン酸モノナトリウム塩を0.2モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%メルカプトコハク酸水溶液0.08モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.07モルを添加し、分子量31,000の共重合体を得た。

【0046】製造例9(混和剤の記号C-9)

10 攪拌機付き反応容器に水50モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-7を0.25モルとアクリル酸メチルを0.55モルとメタクリル酸を0.2モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%メルカプトコハク酸水溶液0.08モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.15モルを添加し、分子量53,000の共重合体を得た。

20 【0047】製造例10(混和剤の記号C-10)

攪拌機付き反応容器に水30モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-8を0.20モルとアクリル酸エチルを0.60モルとメタクリル酸を0.2モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.08モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.15モルを添加し、分子量36,000の共重合体を得た。

【0048】製造例11(混和剤の記号C-11)

30 攪拌機付き反応容器に水50モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-9を0.15モルとマレイン酸ジエチルを0.75モルとメタクリル酸を0.1モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.08モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.10モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.07モルを添加し、分子量54,000の共重合体を得た。

【0049】製造例12(混和剤の記号C-12)

50 攪拌機付き反応容器に水50モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-8を0.40モルとメタクリル酸メチルを0.60モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.10モル、

及び20% 2-メルカプトエタノール水溶液0.06モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、分子量83,000の共重合体を得た。

【0050】製造例13(混和剤の記号C-13)

攪拌機付き反応容器に水45モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1を0.1モルとアクリル酸メチルを0.7モルとメタクリル酸を0.2モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%メルカプトコハク酸水溶液0.08モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.15モルを添加し、分子量57,000の共重合体を得た。

【0051】製造例14(混和剤の記号C-14)

攪拌機付き反応容器に水22モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-8を0.2モルとメタクリル酸を0.8モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モル、及び20% 2-メルカプトエタノール水溶液0.05モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.6モルを添加し、分子量23,000の共重合体を得た。

【0052】製造例15(混和剤の記号C-15)

攪拌機付き反応容器に水70モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-2を0.2モルとメタクリル酸を0.8モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20% 2-メルカプトエタノール水溶液0.1モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.2モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.6モルを添加し、分子量78,000の共重合体を得た。

【0053】製造例16(混和剤の記号C-16)

攪拌機付き反応容器に水135モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-10を0.2モルとアクリル酸メチルを0.7モルとメタクリル

酸0.1モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モル、及び20% 2-メルカプトエタノール水溶液0.05モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.07モルを添加し、分子量145,000の共重合体を得た。

10 【0054】製造例17(混和剤の記号C-17)

攪拌機付き反応容器に水50モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-8を0.65モルとメタクリル酸メチルを0.35モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モル、及び20% 2-メルカプトエタノール水溶液0.10モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、分子量265,000の共重合体を得た。

【0055】製造例18(混和剤の記号C-18)

攪拌機付き反応容器に水30モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-11を0.2モルとアクリル酸メチルを0.8モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モル、及び20% 2-メルカプトエタノール水溶液0.06モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃で昇温して35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成終了後、分子量56,000の共重合体を得た。

【0056】共重合体の比較重合物の他に、実施例に使用した比較混和剤の内容と記号を以下に示す。

混和剤の記号NS:ナフタレン系混和剤(マイティ150;花王(株)製)

混和剤の記号MS:メラミン系混和剤(マイティ150V-2;花王(株)製)

40 本発明のコンクリート混和剤と比較混和剤のコンクリート評価方法を以下に示す。

【0057】〈コンクリート混和剤としての評価〉コンクリートの配合条件を表1に示す。

【0058】

【表1】

使用材料

W : 水道水

C : 中央普通波特ラントセメント (秩父小野田社製)
比重=3.16

S : 紀ノ川産川砂 比重=2.60

G : 宝塚産碎石 比重=2.63

s/a : 砂/砂+砂利 (容積率)

の方法によって行った。なお初期スランプ値は 20 ± 1 cm になるように本発明及び比較混和剤の添加量で調整した。測定結果を表 2 に示す。

【0060】

【表 2】

区 分	混和剤 記号	添加量 ^{*1} (%)	スランプ値 (cm)						凝結時間 (h-min)	
			直後	30分後	60分後	90分後	120分後	120分後	始発	終結
参考例	C-1	0.27	19.0	21.2	22.0	22.5	22.5	22.5	4-52	6-31
	C-2	0.23	20.0	20.3	20.5	20.0	18.0	18.0	4-33	6-15
本発明品	C-3	0.18	19.5	20.0	19.5	18.0	17.5	17.5	4-36	6-20
	C-4	0.18	20.4	19.5	19.0	18.5	17.3	17.3	4-39	6-28
	C-5	0.20	19.5	19.5	18.5	18.0	17.2	17.2	4-48	6-55
	C-6	0.25	20.8	20.3	19.5	19.2	18.5	18.5	4-55	6-32
	C-7	0.29	20.0	19.5	19.0	18.5	15.5	15.5	5-13	6-58
	C-8	0.28	20.5	20.0	19.5	19.0	16.0	16.0	5-08	6-41
	C-9	0.30	20.5	20.0	19.0	19.0	15.5	15.5	5-19	6-57
	C-10	0.26	19.8	19.5	18.2	17.0	15.2	15.2	6-02	8-13
	C-11	0.32	20.2	19.9	19.0	17.3	15.8	15.8	5-58	7-49
	C-12	0.28	19.2	19.5	19.3	18.8	17.6	17.6	6-38	8-23
参考例	C-13	0.25	20.6	20.5	20.0	19.5	19.2	19.2	4-52	6-27
比較品	C-1/C-15 ^{*2}	0.22	20.5	20.6	20.5	20.3	20.0	20.0	4-18	6-02
	C-14	0.23	20.7	18.0	12.5	10.5	7.0	7.0	7-20	8-58
	C-15	0.20	19.5	20.0	19.5	17.5	10.5	10.5	4-22	6-10
	C-16	0.45	20.0	16.5	13.0	11.0	10.0	10.0	4-44	6-15
	C-17	0.38	19.2	17.5	16.3	12.0	8.0	8.0	7-06	9-26
	C-18	0.40	19.5	16.5	13.5	10.0	9.5	9.5	7-25	9-00
	NS	0.55	20.3	10.5	8.5	5.0	4.5	4.5	7-36	9-50
	MS	0.60	20.5	12.8	7.0	5.5	4.0	4.0	7-48	9-36

【0061】*1:セメントに対する固形分換算

*2:本発明品C-1と比較品C-15の配合品 配合比率=50/50 (%)

【0062】

【発明の効果】表2で明らかなように、本発明品は調製直後のスランプ値を長時間にわたって保持することができ、且つ硬化遅延も小さい。また、スランプロスの改善をした高鎖長（付加モル数=110~300モル）のポリオキシアルキレンを有するポリカルボン酸系では高々90分

40 しかスランプ保持できないが、本発明品では2時間以上も保持することが可能である。

【0063】従って、本発明のコンクリート混和剤をセメント組成物に添加すれば長時間にわたりスランプの変化が少ないことから、夏場の高温時や水セメント比の小さい場合などのスランプ保持がより困難な様々なコンクリート製造・打設条件及びトラブル等によるコンクリートの打設遅れにおいても、コンクリートの品質管理が容易となる。

フロントページの続き

(72)発明者 倭 富士桜

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(56)参考文献 特開 平 7 - 53249 (J P , A)

特開 平 8 - 53522 (J P , A)

特開 平 7 - 247149 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C04B 22/00 - 24/42